

⑩ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3536268 A1**

⑤ Int. Cl. 4:  
**H05B 3/26**

⑳ Aktenzeichen: P 35 36 268.5  
㉑ Anmeldetag: 11. 10. 85  
㉒ Offenlegungstag: 16. 4. 87

Erfindungsbereich

DE 3536268 A1

⑦① Anmelder:  
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:  
Schittenhelm, Hans-Joachim, Dipl.-Chem. Dr., 5090  
Leverkusen, DE; Joseph, Werner, Dipl.-Chem. Dr.,  
5000 Köln, DE; Trögel, Gerhard, 5090 Leverkusen, DE

⑤④ **Flächenheizelemente**

Die vorliegende Erfindung betrifft Heizelemente, bestehend aus einem Verbundsystem aus Metallsubstrat, darauf aufgebracht elektrisch isolierender Grundglasschicht, metallischen Leitern und chemisch resistenter Deckglasschicht, die aus einem Zirkonphosphatglas und einem Bor-Titan-Email besteht.

DE 3536268 A1

## Patentansprüche

1. Flächenheizelement bestehend aus mit einem Isolierglas beschichteten Metallsubstrat und darauf aufgebracht metallischen Widerstandsbahnen, dadurch gekennzeichnet, daß das Isolierglas ein Aluminium-Bor-Silikatglas ist und daß sich als weitere Schicht über den metallischen Widerstandsbahnen ein Gemisch aus einem Zirkonphosphatglas und einem Bor-Titan-Email befindet.

2. Flächenheizelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Isolierglas folgende Zusammensetzung aufweist:

43—48 Gew.-%  $B_2O_3$

29—34 Gew.-%  $CaO$

8—15 Gew.-%  $SiO_2$

7—10 Gew.-%  $Al_2O_3$

1—2 Gew.-%  $MgO$

3. Flächenheizelement gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Zirkonphosphatglas folgende Zusammensetzung aufweist:

$ZrO_2$

26—30 Gew.-%

$P_2O_5$

21—25 Gew.-%

$SiO_2$

7—12 Gew.-%

$Na_2O$

6—10 Gew.-%

$K_2O$

8—12 Gew.-%

$TiO_2$

6—10 Gew.-%

$BaO$

8—12 Gew.-%

F

3—8 Gew.-%

und gemeinsam mit einem an sich bekannte Bor-Titan-Email, wobei der Anteil des Emails mehr als 45 Gew.-% beträgt, vorliegt.

4. Verfahren zur Herstellung von Flächenheizelementen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß auf vorbehandeltem, vernickeltem, entkohltem Stahl ein Calcium-Aluminium-Boro-Silikatglas als tonfreier Schlicker aufgebracht, die metallischen Widerstandsbahnen aufgelegt und eingebrannt werden und als zweite Schicht eine Mischung des Zirkonphosphatglases mit Bortitanemails in Schlickerform aufgebracht, getrocknet und eingebrannt wird.

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Heizelemente bestehend aus einem Verbundsystem aus Metallsubstrat, darauf aufgebracht elektrisch isolierender Grundglasschicht, metallischen Leitern und chemisch resistenter Deckglasschicht.

Flächenheizelemente auf Basis von emailliertem Stahlblech sind an sich bekannt. Auf die Emaillierung werden elektrische Widerstände in Form von Heizlacken oder metallhaltigen Pasten oder metallischen Leiterbahnen aufgebracht. Die konventionelle Emaillierung als elektrischer Isolator hat den Nachteil, daß sich der elektrische Durchgangswiderstand bei Erhöhung der Temperatur verringert. Auch kann die Betriebssicherheit der emaillierten Paneele durch verfahrensbedingte Blasen, Poren oder Schwachstellen nachteilig beeinflusst werden.

Die Heizleiterbahnen werden durch geeignete Maßnahmen, z. B. durch Aufschäumen von Kunststoffen oder durch Metallgitter vor Berührung geschützt. Dennoch entsprechen derartige Flächenheizelemente in einigen Ländern nicht den sicherheitstechnischen Anforderungen. Auch ist die Heizleistung wegen der notwendigen konstruktiv bedingten Begrenzung der Oberflächentemperatur auf etwa 100°C beschränkt. Diese Nachteile können durch neuartige temperaturwechselbeständige Heizelemente überwunden werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist nun ein Flächenheizelement bestehend aus mit einem Isolierglas beschichteten Metallsubstrat und darauf aufgebracht metallischen Widerstandsbahnen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß das Isolierglas ein Calcium-Aluminium-Bor-Silikatglas ist, und daß sich als weitere Schicht über den metallischen Widerstandsbahnen ein Gemisch aus einem Zirkonphosphatglas und einem Bor-Titan-Email befindet.

Die Isolierglasschicht besteht erfindungsgemäß aus einem alkalifreien Calcium-Alumo-Boro-Silikatglas (29—34 Gew.-%  $CaO$ , 7—10 Gew.-%  $Al_2O_3$ , 43—48 Gew.-%  $B_2O_3$ , 8—15 Gew.-%  $SiO_2$ , 1—2 Gew.-%  $MgO$ ).

Es ist thermisch nach dem Einbrennen auf Stahlsubstraten bis 400°C belastbar ohne nennenswerte Einbuße des elektrischen Durchgangswiderstandes. Im Gegensatz zu klassischen Emaillierungen mit unregelmäßiger, kaum beeinflussbarer Blasenstruktur zeichnet sich das Isolierglas im eingebrannten Zustand durch eine gleichmäßige, feine, statistisch verteilte Blasenstruktur aus.

Die erfindungsgemäße Isolierglasschicht kann auf kaltgewalztem, mit konventionellen Grundemails beschichtetem Stahlblech oder auch direkt auf entkohltem Stahlblech aufgebracht werden.

Als besonders geeignet erweisen sich Stahlsubstrate aus entkohltem Stahl. Dieser wird, wie bei der Direktweißemaillierung üblich, entfettet und mit Säure intensiv gebeizt und vernickelt (vgl. z. B. A. H. Dietzel, Emaillierung, Springer Verlag 1981, S. 214 ff.).

Auf die so behandelten Stahlpaneele wird ein tonfreier Schlicker des Isolierglases durch Tauchen oder Spritzen aufgebracht, auf die noch nasse Schicht wird der metallische Heizleiter unter Vermeidung von Lufteinschlüssen aufgelegt, gemeinsam getrocknet und in üblicher Weise bei 820 bis 840°C eingebrannt.

Zum Schutz der Heizleiter vor Korrosion, aus Sicherheitsgründen und zur Erzielung einer ästhetischen Wirkung wurde versucht, als Deckschicht handelsübliche Emailfritten aufzubringen.

Diese haben den Nachteil der ungenügenden Temperaturwechselbeständigkeit. Schon bei Erhitzen des so

hergestellten Heizelementes auf ca. 300°C und anschließendem Abkühlen an Luft kommt es zur Bildung von Rissen oder Abplatzungen der Deckemailschiicht.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Temperaturwechselbeständigkeit des Verbundes Isolierglases, Heizleiter, Deckschicht durch Einsatz einer Kombination eines zirkonphosphatreichen Glases, welches  $\text{Ba}_2\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ -Kristalle enthält, mit Titanweißemails mit  $\text{TiO}_2$ -Ausscheidung wesentlich verbessert werden kann.

Mit derartigen, mit Deckgläsern beschichteten Heizelemente ist es möglich, das Verbundsystem auf 400°C zu erhitzen und anschließend mit kaltem Wasser zu besprühen ohne daß es zu einer Schädigung durch Risse oder Abplatzungen kommt.

Geeignete Zirkonphosphatgläser haben etwa folgende Zusammensetzung:

$\text{ZrO}_2$	26—30 Gew.-%	10
$\text{P}_2\text{O}_5$	21—25 Gew.-%	
$\text{SiO}_2$	7—25 Gew.-%	
$\text{Na}_2\text{O}$	6—10 Gew.-%	
$\text{K}_2\text{O}$	8—12 Gew.-%	
$\text{TiO}_2$	6—10 Gew.-%	15
$\text{BaO}$	8—12 Gew.-%	
F	3—8 Gew.-%	

Als besonders geeignet erwies sich eine Zirkonphosphatglaskomponente mit folgender oxidischer Zusammensetzung:

	Gew.-%				
$\text{SiO}_2$	9,5	$\text{Na}_2\text{O}$	8,4		
$\text{TiO}_2$	7,3	$\text{K}_2\text{O}$	9,4		
$\text{ZrO}_2$	27,5	$\text{BaO}$	10,7		
$\text{P}_2\text{O}_5$	22,4	F	4,8		25

Der Anteil des Zirkonphosphatglases im Gemisch mit der handelsüblichen Titanweiß-Email beträgt etwa 35 bis 55 Gew.-%.

Die Titanweiß-Emails sind an sich bekannte und übliche Emailsorten (vgl. z. B. A. I. Andrews, Porcelain Enamels, S. 277).

Die erfindungsgemäße Flächenheizelemente können folgende Verwendung finden:

Heizelemente zur Raumbeheizung. Integrierte Heizelemente zur Erwärmung von Wasser für Kochgeräte und Warmwasserbereiter. Heizelemente für Toaster und Warmhalteplatten.

Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung soll anhand des folgenden Beispiels noch näher erläutert werden:

#### Isolierglasschicht

Eine Mischung aus 250,2 g Borsäure, 176,7 g Calciumcarbonat, 12,0 g Magnesiumcarbonat, 5,1 g Quarz und 57,9 g Ton der Zusammensetzung  $\text{SiO}_2$  (48%) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (38%) wurde in einem mit Quarz ausgekleideten und bereits durch mehrere Schmelzen verdichteten Schamotte-Tiegel im elektrobeheizten Ofen bei 1200°C zwischen 20—30 min. geschmolzen. Der klare Schmelzfluß wurde zwischen Stahlwalzen abgeschreckt. Anschließend wurden die Flakes in einer Porzellankugelmühle mit folgendem Mühlenversatz zu einem Schlicker vermahlen:

	Gew.-%	
Fritte	100	45
Calciumsilikathydrat	0,1	
Aluminiumphosphat	0,2	
Calciumphosphat	0,2	
Bentonit	0,7	50
Wasser	ca. 50	
Mahlfeinheit	0,5% Rückstand auf 3600 Maschensieb	
Dichte	1,68 g/ml	

#### Stahlqualität und Vorbehandlung

Entkohler Stahl nach DIN 1623, Teil 3, Qualität ED 3 wird in üblicher Weise entfettet und mit 8%iger Schwefelsäure bei 70°C so lange gebeizt, bis der Gewichtsverlust 40 g/m<sup>2</sup> beidseitig beträgt. Anschließend wird mit Wasser gespült und durch Eintauchen in Nickelsulfatlösung vernickelt (1 g Nickel/qm<sup>2</sup>).

#### Applikation und Einbrand

Auf 100 × 100 mm Stahlbleche von 1 mm Dicke wird von dem Isolierglasschlicker mit Hilfe einer Spritzpistole beidseitig so viel aufgebracht, daß die später eingebrannte Schicht auf der einen Seite 180 µm, auf der anderen Seite ca. 70 µm dick wird. Die beidseitige Beschichtung dient zur Vermeidung eines Verzugs. Auf die noch feuchte Schicht auf der dick beschichteten Seite wird der metallische Heizleiter unter Verwendung von Luftblasen aufgelegt, zusammen getrocknet und bei 820°C 6 min. eingebrannt.

# 35 36 268

## Deckschicht

5 Eine Mischung auf 15,6 g Quarzmehl, 19,5 g Natriumtripolyphosphat, 1,8 g Kaliumcarbonat, 7,5 g Titandioxid, 20,5 g Zirkonsilikat, 18,7 g Monobariumphosphat, 10,9 g Monokaliumphosphat, 9,7 h Kieselfluorkalium wurde bei 1400°C in einem Schamotte-Tiegel 25 min. geschmolzen, die Temperatur innerhalb weitere 10 min. auf 1250°C abgesenkt und anschließend in Wasser abgeschreckt. Die so erhaltenen Granalien sowie ein handelsübliches Titanweißemail wurden in einer Kugelmühle nach folgendem Mühlenversatz zu einem Schlicker vermahlen:

10		Gew.-%
	Fritte	50,0
	Titanweißemail	50,0
	Blauton	4,0
	Na-Aluminat	0,2
15	Pottasche	0,2
	Wasser	ca. 45
	Mahlfeinheit	5% Rückstand auf 16 900 Maschensieb
	Dichte	1,74 g/ml

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65